

WATER-ABSORBING RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP3093815
Publication date: 1991-04-18
Inventor(s): TANAKA KEIJI
Applicant(s):: SANYO CHEM IND LTD
Requested Patent: ☐ JP3093815
Application Number: JP19890232466 19890906
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F220/28 ; C08F299/02 ; C08L33/14
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide the subject composition composed of a copolymer produced by making a specific monomer to be soluble in an aqueous solution of a hydrophilic monomer and polymerizing the monomers in water, having a water- absorption higher than a specific level, formable to an arbitrary form, producible with a simple process and having high strength in hydrated state.

CONSTITUTION: The objective composition is composed of a copolymer having a water-absorption of $\geq 10\text{g/g}$ (preferably $15\text{--}600\text{g/g}$) and produced by making a monomer of formula (R1 is H or CH₃; R2 is $\geq 5\text{C}$ alkyl; n is ≥ 2 ; m is 0 or positive number) to be soluble in an aqueous solution of a hydrophilic monomer [e.g. alkali metal (meth)acrylate] and polymerizing the monomers in water. The polymerization can be carried out in the absence of a crosslinking agent.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A)

平3-93815

⑤ Int.Cl.⁵C 08 F 220/28
299/02
C 08 L 33/14

識別記号

MML
MRS
LHT

庁内整理番号

8620-4J
7445-4J
8016-4J

⑬ 公開 平成3年(1991)4月18日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 吸水性樹脂組成物

⑰ 特 願 平1-232466

⑱ 出 願 平1(1989)9月6日

⑲ 発 明 者 田 中 敬 次 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

明 示 部

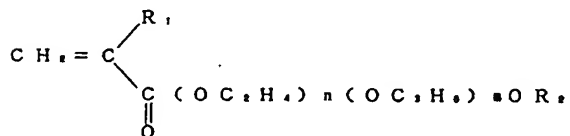
1. 発明の名称

吸水性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. [1]式で表されるモノマーを親水性モノマー水溶液に可溶化し、水中で重合した共重合体からなり、共重合体の吸水量が10g/g以上である吸水性樹脂組成物。

[1]式



(式中、R₁はHまたはCH₃、R₂は炭素数が5以上のアルキル基、nは2以上の実数、mは0または正の実数である。)

2. 架橋剤の非存在下重合した請求項1記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は吸水性樹脂組成物に関するものである。さらに詳しくは熱可塑性の吸水性樹脂組成物に関する。

[従来の技術]

従来、吸水性樹脂は3次元架橋高分子であるため成形することはできず、適当な形状に変形させるためには、通常、所定の形状の容器内で重合する方法、未架橋重合体を成形した後架橋する方法、比較的小粒径の吸水性樹脂を成形可能な樹脂の中に便宜活性剤などの相溶化剤を用い分散して成形するという手法が用いられている。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、従来の方法では任意の形に成形することが困難である、あるいは製造工程が複雑であるといった問題点があった。

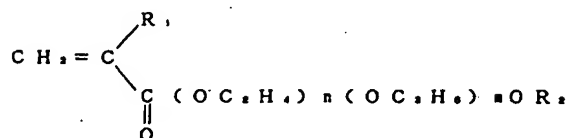
[課題を解決するための手段]

本発明者は任意の形に成形することができ、製造工程の簡単な吸水性樹脂組成物について、鋭意検討した結果、本発明に至った。

即ち、本発明は、[1]式で表されるモノマー

を親水性モノマー水溶液に可溶化し、水中で重合した共重合体からなり、共重合体の吸水量が10g/g以上である吸水性樹脂組成物である。

[1] 式



(式中、 R_1 はHまたは CH_3 、 R_2 は炭素数が5以上のアルキル基、 n は2以上の実数、 m は0または正の実数である。)

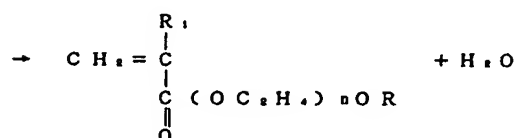
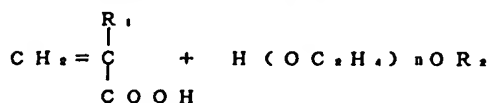
[1] 式において、 n は好ましくは2~50の実数である。 n が2より小さいと水中でのミセル形成が困難となり、目的の吸水性樹脂は得られない。 m は好ましくは0~20である。

また、 n 個の OC_2H_5 、 m 個の OC_2H_5 との結合順序は問わない。結合形式もランダム、ブロック等いづれでもよく、特に制限しない。

また、 R_2 のアルキル基は直鎖状、枝状、環状を問わないが、その炭素数は好ましくは10以上であ

る。炭素数が5より小さいと水中でのミセル形成が困難となり、目的の吸水性樹脂組成物は得られない。

[1] 式に示されるモノマーの合成法は特に限定されないが、通常、炭素数5以上の高級アルコールのエチレンオキサイドおよび/またはプロピレンオキサイド付加物と(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリル酸クロライドとのエステル反応によって得ることができる。



本発明に用いる親水性モノマーとしては、アニオン性ビニル単量体、カチオン性ビニル単量体、非イオン性水溶性ビニル単量体及びこれらの混合

物があげられる。

アニオン性ビニル単量体としては、アニオン性を示すものであればいずれでもよいが、好ましくは、カルボキシ基及び/またはスルホン基を有するものである。

カルボキシ基を有するアニオン性ビニル単量体としては、不飽和モノまたはポリカルボン酸[(メタ)アクリル酸(アクリル酸および/またはメタクリル酸をいう。以下同様の記載を用いる。)]、エタアクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸など、それらの無水物[無水マレイン酸など]、およびそれら塩[アルカリ金属塩(ナトリウム、カリウム、リチウムなどの塩)、アルカリ土類金属塩(カルシウム、マグネシウムなどの塩)、アンモニウム塩およびアミン塩(メチルアミン、トリメチルアミンなどのアルキルアミンの塩; トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカノールアミンの塩など)]および上記単量体の2種以上の混合物があげられる。これらのうちで好ましいも

のは、(メタ)アクリル酸アルカリ金属塩である。

スルホン基を有するアニオン性ビニル単量体としては、脂肪族または芳香族ビニルスルホン酸[ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸など]、(メタ)アクリルスルホン酸[(メタ)アクリル酸スルホエチル、(メタ)アクリル酸スルホプロピルなど]、(メタ)アクリルアミドスルホン酸[2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸など]、およびそれらの塩[アルカリ金属塩(ナトリウム、カリウム、リチウムなどの塩)、アルカリ土類金属塩(カルシウム、マグネシウムなどの塩)、アンモニウム塩およびアミン塩(メチルアミン、トリメチルアミンなどのアルキルアミンの塩; トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカノールアミンの塩など)]および上記単量体の2種以上の混合物があげられる。これらのうちで好ましいものは、(メタ)アクリルアミドスルホン酸アルカリ金属塩である。

カチオン性ビニル単量体としては、カチオン性

を示すものであればいずれでもよいが、好ましくは第四級アンモニウム塩基を有するものである。

第四級アンモニウム塩基を有するカチオン性ビニル単量体としては、ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレートとアルキルハライドまたはジアルキル硫酸との反応物[たとえば(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドまたはブロマイド、(メタ)アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムメトサルフェート、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルエチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルジエチルメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリロイルオキシプロピルトリメチルアンモニウムメトサルフェートなど]; ジアルキルアミノヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとアルキルハライドまたはジアルキル硫酸との反応物[たとえば(メ

タ)アクリロイルオキシヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドまたはブロマイド、(メタ)アクリロイルオキシヒドロキシエチルトリメチルアンモニウムメトサルフェート、(メタ)アクリロイルオキシヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドなど]; ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミドとアルキルハライドまたはジアルキル硫酸との反応物[たとえばトリメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミドの塩化物または臭化物、トリメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドの塩化物、ジエチルメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドの塩化物など]; ジアルキルアミノヒドロキシアルキル(メタ)アクリルアミドとアルキルハライドまたはジアルキル硫酸との反応物[たとえばトリメチルアミノヒドロキシエチル(メタ)アクリルアミドの塩化物、トリメチルアミノヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミドの塩化物、ジエチルメチルアミノヒドロキシプロピル(メタ)アクリルアミドの塩化物など]; N-アルキルビニル

ピリジニウムハライド[たとえばN-メチル-2-ビニルピリジニウムクロライドまたはブロマイド、N-メチル-4-ビニルピリジニウムクロライドなど]、トリアルキルアリアルアンモニウムハライド[たとえばトリメチルアリアルアンモニウムクロライドまたはブロマイド、トリエチルアリアルアンモニウムクロライドなど]およびこれらの2種以上の混合物があげられる。これらのうち好ましいものは、ジアルキルアミノ(メタ)アクリレートとアルキルハライドとの反応物である。

非イオン性水溶性ビニル単量体としては、たとえばヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、ビニルピロリドンなどがあげられる。

[1]式で表されるモノマーと親水性モノマーの重量比は通常1:99~80:20である。1より小さいとミセル相を形成しにくくなる。80より多いと得られた樹脂の親水性が小さくなり、用途が限定される。

本発明において吸水性を付与するため即ち水不溶性にするために重合時架橋剤を必要としない。しかしながら分子量を大きくするためなどの目的で極めて少量の架橋剤を用いてもよい。この場合の架橋剤の量は、[1]で表されるモノマーと親水性モノマーの合計重量に対して、通常0~5%、好ましくは0~1%である。架橋剤の量が5重量%より多いと得られる吸水性樹脂組成物が熱を加えても可塑性を示さなくなる。架橋剤の種類は特願昭63-271878号明細書、特願平1-153054号明細書に記載されている。

これらの単量体から構成される重合体としては、[1]式で表されるモノマーとアクリル酸ナトリウムの共重合体、あるいは[1]式で表されるモノマーとポリ2-アクリルアミド-2-メチルプロパン酸共重合体などがあげられる。

吸水性樹脂の組成は目的により便宜選べばよく、例えば、高吸水性が目的の場合、アニオン性高分子が好ましく、耐塩吸水性が目的の場合、両性高分子が好ましい。

〔1〕式で表されるモノマーを親水性モノマー水溶液に可溶化し水中で重合することにより共重合体が得られる。

モノマー水溶液にはミセル形成が破壊しない程度にほかの親水性溶剤（例えば、メタノール、アセトン、DMF、DMSO、テトラヒドロフランなど）を添加することもできる。

水中での全モノマー濃度は特に制限しないが、重合発熱により、自己架橋が起きない様に調整することが望まれる。モノマー水溶液中のモノマー濃度は通常2〜70%である。

重合は重合触媒を用いて行うことができ、重合触媒としては、アゾビスアミジノプロパンジハイドロクロライドなどのアゾ系触媒、トピチルパーマレイン酸などの有機過酸化系触媒、過硫酸カリウムなどの無機過酸化系触媒、その他レッドックス系触媒などがあげられる。

重合後の含水ゲルは、目的に応じ、含水のままあるいは乾燥して、便宜任意の形に細断（板状、棒状、粉末状など）することができる。

以下において、部は重量部を表す。

尚、本発明の吸水性樹脂組成物の吸水量は以下の方法を用いて測定した。

即ち、250メッシュのナイロン性の袋にサンプル試験片0.2gを入れ、イオン交換水中に4時間浸漬する。ナイロン性袋を取り出して、15分水切りを行った後、重量を測定し、その増加量の5倍を吸水量（g/g）とする。

実施例 1

高級アルコールのエチレンオキサイドの付加物とアクリル酸とのエステル化反応により合成した、〔1〕式において R_1 がH、 n が20、 m が0、 R_2 が炭素数20の直鎖状アルキル基のモノマー（A）3部をアクリル酸Na（74モル%中和）45%水溶液20部に可溶化し、反応容器にて、40℃で1時間窒素置換した。アゾビスアミジノプロパンジハイドロクロライド0.001部の溶けた水溶液0.5部を反応容器にいれたところ、20分後系がゲル化し、50℃にて5時間熟成した。重合ゲルをミンチで細断して80℃にて5時間順風乾燥した。乾燥した樹脂をミキサーで

乾燥は常法に従って行えばよい。即ち、重合ゲルを必要により細断して熱風あるいは減圧により脱水乾燥する方法、凍結乾燥法などがあげられる。

共重合体の吸水量は10g/g以上好ましくは15〜600g/gである。10g/g未満では吸水量が低すぎ、用途が限定される。

本発明において、〔1〕式で表されるモノマーが親水性セグメントと親油性セグメントの両方を保有しているため、重合時疎水性セグメント内側にミセル相を形成し水中に可溶化するものと考えられる。従って得られた粒子は、粒子内部に疎水性セグメントのミセルに基づく擬似架橋が形成され、架橋剤なしでも水不溶、吸水性の性質が付与される。また、この架橋点は長鎖アルキル基のミセルであるため、熱により溶解し、加熱により吸水性樹脂を水溶性重合体に転移せうるものである。

〔実施例〕

以下、実施例により本発明の吸水性樹脂組成物を説明するが、これに限定されるものではない。

粉碎して、粉末状の本発明の吸水性樹脂組成物を得た。このものの吸水量は310g/gであり、長鎖アルキル基が効率よくミセル相即ち架橋点を形成していることがわかった。

実施例 2

実施例 1においてアクリル酸Na（74モル%中和）45%水溶液20部の代わりに、アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドとアクリル酸の混合物（モル比1:1）60%水溶液20部を用いた以外は同様に重合及び後処理を行い、本発明の吸水性樹脂組成物を得た。このものの吸水量は180g/gであり、長鎖アルキル基が効率よくミセル相即ち架橋点を形成していることがわかった。

実施例 3

実施例 1において、モノマー（A）3部のかわりに高級アルコールのエチレンオキサイド付加物とアクリル酸とのエステル化反応により合成した、〔1〕式において R_1 がH、 n が30、 m が0、 R_2 が炭素数18の直鎖状アルキル基のモノマー（B）6部を用いた他は同様にして本発明の成形性吸水性樹脂

組成物を得た。このものの吸水量は150g/gであり、長鎖アルキル基が効率よくミセル相即ち架橋点を形成していることがわかった。

比較例 1

実施例 1 において、モノマー (A) 3部のかわりに高級アルコールのエチレンオキサイド付加物とアクリル酸とのエステル化反応により合成した、[1] 式において R_1 が H、 n が 20、 m が 0、 R_2 が炭素数 2 の直鎖状アルキル基のモノマー (C) 3部を用いた以外は同様に重合及び後処理を行い、粉末状の樹脂を得た。このものは水溶性であり、アルキル基がミセル相即ち架橋点を形成していないことがわかった。

〔発明の効果〕

本発明の吸水性樹脂組成物は、共有結合のような化学的架橋を用いなくてもよい。従って、水などの可塑剤を用いることにより、熱により任意の形状に成形が可能である。また、架橋点が疎水性セグメントによるミセル相であるため、得られた樹脂の含水時の強度が高く、種々の用途に応用可

能である。

特許出願人

三洋化成工業株式会社

